

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-257857

(43)Date of publication of application : 13.10.1989

(51)Int.Cl.	G03G 9/08
(21)Application number : 63-086974	(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD
(22)Date of filing : 07.04.1988	(72)Inventor : KAWAKUBO HIDEKI KIDA SUEO YASUNO MASAHIRO MACHIDA JUNJI KORI SHUNTARO

(54) TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner having superior electrostatic chargeability, fixability and cleanability by adhering and fixing fine particles having a higher softening point by a specified method on the surfaces of core particles having a lower softening point formed by polymerizing a vinyl monomer contg. a colorant in an aq. soln.

CONSTITUTION: Fine particles having the higher softening point are adhered in a hydrophilous medium to the surfaces of core particles having the lower softening point formed by polymerizing the vinyl monomer contg. at least the colorant in the aq. soln. The core particles having the adhered fine particles are taken out of the medium and dried. Local thermal and/or mechanical impact is then applied to the surfaces of the core particles to fix the fine particles on the surfaces of the core particles. The softening temp. of resin forming the fine particles is 50W150° C and that of resin forming the core particles is 30W150° C. The toner having superior electrostatic chargeability, cleanability and fixability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-257857

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)10月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 トナー

⑯ 特 願 昭63-86974

⑰ 出 願 昭63(1988)4月7日

⑱ 発 明 者 川 久 保 秀 樹 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑲ 発 明 者 木 田 末 男 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑳ 発 明 者 安 野 政 裕 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

㉑ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

㉒ 出 願 人 松本油脂製薬株式会社 大阪府八尾市湊川町2丁目1番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

トナー

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも着色剤を含有したビニル系単量体を水溶液中において重合せしめてなる低軟化点の芯粒子表面に高軟化点を有する微小粒子を水媒体中において付着せしめ、微小粒子の付着した芯粒子を水媒体中から取り出し乾燥した後、該芯粒子表面に局所的な熱および/または機械的な衝撃力を与えることにより、微小粒子を粒子表面に付着固定したことを特徴とするトナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は静電潜像現像用トナーに関する。

従来技術およびその課題

従来、静電潜像現像用トナーは、熱可塑性樹脂、着色剤、その他の添加剤を熔融混練し、その混練物を粉砕分級し、所望の粒径分布を有するようにして製造している。

しかし、かかる粉砕分級型トナーは小粒径化が困難であり、個々のトナーの形状が一定しておらず流動性が悪い。

今日、複写機が広く普及するにいたり、ますます高品位画像、高速現象が要求されるようになり、その要求を満たすため、トナーには小粒径化、高流動性が必要とされ、従来の粉砕分級型トナーではそれらの要求に答えることは困難である。

そこで、粉砕分級型トナーにかわって、小粒径化が可能であり、粒子が球状に形成される懸濁重合トナーが提案されている。

懸濁重合トナーは形状が球状であるため流動性がよく、球形が小さいため高品位画像形成に適している。

しかし、トナーの摩擦帯電時、その形状故にキャリアとの接触確率が小さくなり摩擦帯電性が悪く、また感光体上の残存トナーをクリーニングする際、小粒径球状であるが故にトナーはクリーニングブレードと感光体との間をすりぬけやすくクリーニング性に劣る。

さらに、高速現象、OHP上への現象および省エネルギーの観点から、低圧定着可能なトナーが望まれるが、係るトナーは低軟化点樹脂で構成するのが通常であり、耐熱性がなく、トナーの凝集等が問題となる。懸濁重合により低軟化点を有する樹脂粒子を合成した場合、係る粒子を溶液中から取り出し乾燥させようとしてもその低軟化点故に粒子どうしが融着凝集し、所望する粒径の粒子を得ることはできない。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、懸濁重合粒子の特性をいかに、かつ帯電性、クリーニング性、定着性、特に低圧定着性にも優れたトナーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

すなわち、本発明は少なくとも着色剤を含有したビニル系単量体を水溶液中において重合せしめてなる低軟化点の芯粒子表面に高軟化点を有する微小粒子を水媒体中において付着せしめ、微小粒子の付着した芯粒子を水媒体中から取り出し乾燥

した後、該芯粒子表面に局所的な熱および/または機械的な衝撃力を与えることにより、微小粒子を粒子表面に付着固定したことを特徴とするトナーに関する。

本発明のトナーは芯粒子の表面上に微小粒子が強固に付着固定され、凹凸が付与された構造をしている。本発明のトナーはその凹凸性ゆえに、キャリアとの接触確率が高められ良好な帯電性が得られるとともに、トナーのクリーニング性が改良される。

本発明においては定着性と耐熱性の両機能を付与するために芯粒子と微小粒子とに異なる物質の材質により構成する。

耐熱性を付与するため、微小粒子を高軟化点(T_m)を有する樹脂で構成する。高軟化点の温度としては $50\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 120^\circ\text{C}$ である樹脂より構成する。 T_m が 50°C より低いもので構成すると耐熱性が劣り、トナー凝集が起こる。 T_m が 150°C より高いもので構成すると定着性に劣る。

-3-

良好な定着性を付与するため、芯粒子を低軟化点を有する樹脂で構成する。低軟化点の温度としては $30\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40\sim 120^\circ\text{C}$ である。 30°C より低いと懸濁重合中に粒子同志の凝集が問題であり、 150°C より高いと定着性に問題がある。

しかして、本発明は微小粒子を耐熱性のある樹脂で構成することにより、定着性と耐熱性の両得性を兼ね備えたトナーの調製が可能となる。特に芯粒子を軟化点が $30\sim 70^\circ\text{C}$ の樹脂で構成したトナーは、定着時に加熱の必要性のない圧力定着が可能となる。

芯粒子は例えば懸濁重合法により形成される。懸濁重合法は重合性単量体をその単量体を溶解しない媒体とを強くかきまぜながら、単量体に可溶性の開始剤を加えてラジカル重合を行う方法で、かきまぜの程度で生成する粒子の大きさを容易に調整することができる。

微小粒子は例えばソープフリー乳化重合により製造される。

-4-

ソープフリー乳化重合法は乳化重合系から乳化剤を除いた処方で、水相で発生した開始剤ラジカルが水相に僅かに溶けているモノマーを結合してゆきやがて不溶化し粒子核を形成する。この重合法で製造される粒子は一般に乳化重合より粒径が大きく($0.2\sim 1\mu\text{m}$)で、粒径分布が狭い。

ソープフリー乳化重合法は、上記懸濁重合法が①分散媒(普通、水)に対する溶解性が小さいモノマーを媒体により分散媒中に分散させ、あらかじめモノマーに溶解しておいた重合開始剤(油性性開始剤)を用いて各分散油液中で重合を進行させる；②重合中粒子間の合一を防ぐために、界面活性剤等の分散安定剤が用いられる；③粒径は $1\sim 100\mu\text{m}$ 以上で粒径分布が広い点等と異なる。

ソープフリー乳化重合法は粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲で制御できる点が、懸濁重合法では達成できない点であり、微小粒子は粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 範囲で制御でき、また粒径分布がシャープな粒子が要求されるのでソープフリー乳化重合法により調整する。

-5-

-6-

芯粒子の表面に微小粒子を付着させるには微小粒子の粒径や均一性が要求されるので、ソーブリー乳化重合法により調製する。

芯粒子および微小粒子調製時には単量体および重合開始剤の他に、その他所望の各種添加剤、例えばオフセット防止剤、荷電制御剤、その他所望の各種添加剤を添加してもよい。オフセット防止剤、荷電制御剤は微小粒子中に含有させるほうが、それら添加剤の本来の機能を発揮しうるために有効である。

芯粒子の大きさは、平均粒径が20 μ m以下、好ましくは2~15 μ mに調製する。20 μ mより大きいと帯電性、飛散性、両質等に問題がある。

微小粒子の大きさは、平均粒径が0.1 μ m~1 μ m、好ましくは0.2~0.8 μ mのものを使用する。微小粒子の平均粒径が0.1 μ mより小さいと芯粒子表面に本発明の目的にそう凹凸を設けにくい。また耐熱性付与の観点から、微小粒子層の厚みが薄いため、十分にその目的を達成することはできない。微小粒子の平均粒径が1 μ mより大き

いときは、微小粒子を芯粒子の表面に均一に付着させることが困難となり、表面被覆率が低下し、トナークリーニング性、耐久性等が十分に改良されず、耐熱性付与を目的とする場合、芯粒子の影響を受け易くなる。さらに微小粒子の大きさゆえに、その粒子を芯粒子表面に強固に付着固定させることが困難となる。

本発明の芯粒子の調製に用いる単量体としてはビニル系モノマーを挙げることができ、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタシルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。他のビニル系モノマーとしては、例え

-7-

ばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エ

-8-

ステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物、ビニルナフタリン類を挙げることができる。なお、芯粒子に用いられる合成樹脂としてはこれらのビニル系モノマーは単独で用いた単独重合体であっても、あるいは複数組合せた共重合体であってもよい。

また、重合調整剤としては少なくとも1つのチオール基を持つ有機メルカプタンを用いてもよい。好適な有機メルカプタンとしてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクタシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、メルカ

-9-

-10-

ブトプロピオン酸、チオリンゴ酸、ベンジルメルカプタン、フェニルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、1-チオグリセロール、2, 2'-ジメルカプトジエチルエーテル、2, 2'-ジメルカプトジプロピルエーテル、2, 2'-ジメルカプトジイソプロピルエーテル、3, 3'-ジメルカプトジプロピルエーテル、2, 2'-ジメルカプトジエチルスルフィド、3, 3'-ジメルカプトジプロピルスルフィド、1, 1'-ジメルカプト-3, 9-ジオキサ-5-チアウンデカン、ビス(β-メルカプトエトキシ)メタン、ビス(β-メルカプトエチルチオ)メタン、エタンジチオール-1, 2、プロパンジチオール-1, 2、ブタンジチオール-1, 4、3, 4-ジメルカプトブタノール-1、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオナート)、ペンタエリトリールテトラ(3-メルカプトプロピオナート)、トリメチロールプロパントリチオグリコラート、およびペンタエリトリールテトラチオグリコラートが含まれる。

-11-

ができる。

重合性単量体の重合における分散安定剤としては、従来の分散安定剤、例えばゼラチン、PVA、ヒドロキシメチルセルローズ、メチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ、アルギン酸ソーダ、シリカ、ヘキサメタリン酸ソーダ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム等が使用可能であり、分散剤としては従来から使用の各種界面活性剤等が使用可能である。

懸濁方法は、重合開始剤、重合性単量体、各種添加剤および染料等を均一に分散せしめた単量体系を懸濁安定剤を含有する分散相にホモミキサにより分散せしめる。そして単量体の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、分散せしめた溶液を窒素置換した4つ口フラスコに入れ、系内の温度を60℃に昇温して粒子が沈降しない程度の速度で、24時間重合せしめて芯粒子を得た。

本発明の微粒子の調製に用いる単量体としては、芯粒子の調製に用いた単量体を使用することがで

好適な有機メルカプタンはブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、ベンジルメルカプタン、フェニルメルカプタンであり、殊にブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸が好ましい。

その他、重合調整剤としては、四塩化炭素やα-メチルステレンダイマー等、公知のものを用いることができる。

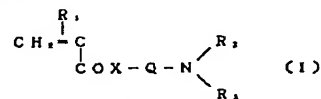
本発明において重合性単量体を重合する際に、重合開始剤を用いてもよい。例えば過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、オクソクロル過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物や2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤を用いること

-12-

きる。

またビニル系モノマーとしては、含窒素極性官能基を有するモノマーあるいはフッ素を有するモノマー成分を、単独であるいは上記したモノマーとの組み合わせで使用することもできる。このような極性基を有する単量体から微小粒子を構成すると、この微小粒子自体が帯電制御の働きをするために、帯電制御剤は芯粒子中に含まれるより少ない量で所望の帯電性を付与することが可能となる。

含窒素極性官能基は正荷電制御に有効であり、含窒素極性官能基を有するモノマーとしては、下記一般式(I)



(式中、R₁は水素またはメチル基、R₂およびR₃は水素または炭素数1~20のアルキル基、Xは離炭原子または窒素原子、Qはアルキレン基

-13-

-14-

またはアリレン基である。)

で表わされるアミノ(メタ)アクリル系モノマーがある。

アミノ(メタ)アクリル系モノマーの代表例としては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジエチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジプロピルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジブチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ラウリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-

N,N-ジプロピルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N-ラウリルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミノベンジル(メタ)アクリレートなどが例示される。さらに、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジエチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジプロピルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジブチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N-ラウリルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジメチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジプロピ

-15-

ルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ラウリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド等が例示される。

フッ素原子は負荷電制御に有効であり、フッ素含有モノマーとしては特に制限はないが、例えば2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロアミルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく例示される。このほかトリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンなどの使用が可能である。

なお微小粒子に用いる合成樹脂としてはこれらのビニル系モノマーを単独で用いた単独重合体で

-16-

あっても、あるいは複数組み合わせた共重合体であつてもよい。

本発明において重合性単量体を重合する際に、重合開始剤を用いる。例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)等の水溶性開始剤を用いることができる。

重合方法は、水溶性重合開始剤をイオン交換水に溶解せしめ4つフラスコに移し、窒素置換しながら、一定温度まで昇温し、重合性単量体および各種添加剤をフラスコ内に投入し、高速攪拌で長時間重合せしめ微小粒子を得る。

本発明の静電潜像現像用トナーにおける芯粒子に含有される着色剤としては、特に限定的でないが、以下に示すような有機ないし無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリン・ブラック、活性炭などがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウム

-17-

-18-

イエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザーイエローG、バンザーイエローJ 0 G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローグミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フクロシアニンブルー、無金属フクロシアニンブルー、フクロシアニンブルー部分還元化合物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ロ

-19-

ーズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルーなどがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができる。

また、現像性を改良するため、マグネタイト、各種フレイト、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性粉を添加してもよい。

本発明においては、芯粒子および/または微小粒子、好ましくは微小粒子にオフセット防止剤を含有させてもよい。

本発明の芯粒子あるいは微小粒子に含有させるオフセット防止剤としてはポリオレフィン系ワックス、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等を挙げることができる。

ポリオレフィン系ワックスの具体例としては、例えば、Hoechst Wax PE520、Hoechst Wax PE130、Hoechst Wax PE190(ヘキスト社製)、三井ハイワックス200、三井ハイワックス210、三井ハイワックス210M、三井ハイワックス220、三井ハイワッ

-20-

ス220M(三井石油化学工業社製)、サンワックス131-P、サンワックス151-P、サンワックス161-P(三洋化成工業社製)などのような非酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wax PED121、Hoechst Wax PED153、Hoechst Wax PED521、Hoechst Wax PED522、Ceridust 3620、Ceridust VP130、Ceridust VP5905、Ceridust VP9615A、Ceridust TN9610F(ヘキスト社製)、三井ハイワックス420M(三井石油化学工業社製)、サンワックスE-300、サンワックスE-250P(三洋化成工業社製)などのような酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wachs PP230(ヘキスト社製)、ビスコール330-P、ビスコール550-P、ビスコール660-P(三洋化成工業社製)などのような非酸化型ポリプロピレンワックス、ビスコールTS-200(三洋化成工業社製)などのような酸化型ポリプロピレンワックスなどが例示される。

本発明に用いられるワックスとしては、数平均分子量(Mn)が1000~20000、軟化点(Tm)が80~150℃のものが用いられる。Mnが1000以下あるいはTmが80℃以下であ

ると、芯粒子および微小樹脂粒子における樹脂成分との均一な分散ができずに、トナー表面にワックス成分のみが溶出して、トナーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をもたらすおそれがあるばかりでなく、フィルミング等の感光体汚染を引き起こすおそれがあるためである。また、Mnが200000を超えるあるいはTmが150℃を超えると、樹脂との相溶性が悪くなるばかりでなく、耐高温オフセット法等のワックスを含有させる効果が得られない。

ワックス成分は、特に微粒子に添加することが好ましく、微小樹脂粒子への添加量は、微小樹脂粒子の全重量の0.1~20重量%、より好ましくは1~15重量%であることが好ましい。すなわち、添加量が0.1重量%未満であると十分なオフセット防止効果を発揮できず、一方、添加量が20重量%を超えるものであると微小樹脂粒子における樹脂成分との均一な分散ができずに、トナー表面にワックス成分のみが溶出して、トナーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をも

たらすおそれがあるばかりでなく、フィルミング等の感光体汚染を引き起こすおそれがあるためである。なお、ワックス成分の添加量が微小樹脂粒子の20重量%に近いものであっても、トナー粒子全体に対するワックス成分の量は未だわずかなものであり、ワックス成分の高配合に起因する固着の過度の光沢等の問題は生じない。

ポリオレフィン系ワックスはその他のワックス、例えばフィッシャー・トロプシュワックスなどの合成炭化水素系ワックス；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、水ろう、ホホバ油などの植物系ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、ベトリクタムなどの石油系ワックス；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタンワックス誘導体などの炭性ワックス；ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル等のシリコンオイル類；その他各種の脂肪酸類、酸アミド、酸イミド類、エステル類、ケトン類などの合成ワックスならびにこれら

-23-

の各種のワックスのブレンド物等と共に用いてもよい。

本発明に用いることのできる荷電制御剤としては正荷電性あるいは負荷電性いずれの荷電制御剤をも使用可能でトナーの用途により使い分ける。

正荷電性荷電制御剤としては、例えば

- ①ニグロシンベース EX
(オリエント化学(株)製)
- ②第4級アンモニウム塩 P-51
(オリエント化学(株)製)
- ③ニグロシン ポントロン N-01
(オリエント化学(株)製)
- ④スーダンチーフシュバルツ BB
(ソルベントブラック3；Color Index 26150)
- ⑤フェットシュバルツHBN(C.I.NO.26150)
- ⑥ブリリアントスピリッツシュバルツTN
(ファルベン・ファブリケン・バイヤ社製)
- ⑦サボンシュバルツ X
(ファルベルケ・ヘキスト社製)

とくに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、

-24-

モリブデン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電性荷電制御剤としては、

- ①オイルブラック(Color Index 26150)
オイルブラック BY
(オリエント化学(株)製)
- ②ポントロン S-22
(オリエント化学(株)製)
- ③サリチル酸金属錯体 E-81
(オリエント化学(株)製)
- ④テオインジゴ系顔料
- ⑤銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体
- ⑥スピロンブラック TRH
(保土谷化学(株)製)
- ⑦ポントロン S34
(オリエント化学(株)製)
- ⑧ニグロシン SO
(オリエント化学(株)製)
- ⑨セレスシュバルツ (R)G
(ファルベン・ファブリケン・バイヤ社製)
- ⑩クロモゲンシュバルツ ETOO

-25-

-523-

-26-

(C.I.NO.14645)

⑩アゾオイルブラック(R)

(ナショナル・アニリン社製)

などが挙げられる。

微小樹脂粒子がキャリアに対しニュートラルの場合、荷電制御剤を微小樹脂粒子中に添加することが望ましい。

これらの荷電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができるが、外殻層を構成する微小粒子に添加する荷電制御剤の添加量は、微小粒子を形成する合成樹脂100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。すなわち、添加量が0.001重量部未満であるとトナー粒子表面部に存在する荷電制御剤の量が少ないため、トナーの帯電量が不足し、一方、10重量部を超えるものであると外殻層より荷電制御剤が剥離し、キャリアの表面にスペント化したり、現像剤中に混入して耐刷性を劣化させたりするおそれがあるためである。

微小粒子を芯粒子の表面に付着固定するには、

-27-

乾燥は、芯粒子の軟化点より低い温度で行い、水分を高発させる。

微小粒子を芯粒子にさらに強固に付着固定するために、該芯粒子表面に局所的な熱、局所的な衝撃力あるいはその両者を与える。

芯粒子表面に局所的な熱を与えるとは芯粒子の軟化点以上であり、かつ微小粒子の軟化点より小さい温度を芯粒子表面に瞬間的に与えることをいい、芯粒子の表面上は軟化あるいは熔融しているが、微小粒子は軟化も熔融もしていない状態をへて、微小粒子が粒子表面に強固に固定される。

また芯粒子表面に局所的な衝撃力を与えるとは粒子を破壊しない程度の衝撃力を主体とする機械的熱的エネルギーを粒子に与え短時間で固定化成長処理することをいう。

芯粒子表面に局所的に熱および/あるいは衝撃力を与えることのできる装置としては、例えば奈良機械ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、オング・ミル(細川ミクロン社製)等が挙げられる。

-28-

所定量の芯粒子および微小粒子を水溶液中に分散せしめ、微小粒子の付着した芯粒子を水媒体中からとりだし乾燥したあと、該芯粒子表面に局所的な熱、衝撃力あるいはその両者を与えることにより、微小粒子を粒子表面に付着固定する。

微小粒子の芯粒子への付着は、微小粒子と芯粒子とを水媒中で分散させることにより、達成される。さらに好ましくは水溶性開始剤を用いて加温する。微小粒子の添加量は芯粒子100重量部に対して5~20重量部、好ましくは8~15重量部である。微小粒子の添加量が5重量部より少ないと芯粒子の表面を完全に被覆することができず、トナー凝集等が問題である。20重量部より多いと芯粒子に被覆しえない粒子が帯電性、流動性を悪くする。

微小粒子は芯粒子の外殻層を形成し、芯粒子の表面には高軟化点を有する微小粒子が被覆された構成となる。従って、水媒体中から取り出しても、環境温度で軟化することがなく、粒子どうしの凝集を避けながら、各粒子を乾燥することができる。

-29-

また、これらの装置は、前述した荷電制御剤、オフセット防止剤を本発明のトナーの表面に付着固定することも可能である。

本発明のトナーは適当なキャリアと配合して2成分現像剤とされうる。キャリアとしては公知のものを使用可能であり、通常トナーは現像剤の3~15重量%の割合で配合される。

本発明のトナーには流動性向上のために、流動化剤を添加(外添)混合してもよい。流動化剤としてはシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、シリカ・酸化アルミニウム混合物、シリカ・酸化チタン混合物等を挙げることができる。

また、クリーニング性向上のため、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸を外添してもよい。

以下本発明を実施例を用いて説明する。

芯粒子の製造方法芯粒子Aの製造

スチレン160g、ブチルメタクリレート90g、イソブチルアクリレート30g、ラウリルメルカプタン3g、シランカップリング剤(TSL831

1(東芝シリコン社製)]2g、カーボンブラック
[#2300(三菱化成工業社製)]10g、2,2'-
アゾビス(イソブチロニトリル)8gをホモジェッ
ター(特許機化工業社製)を用いて、混合分散せし
め、均一混合分散液を得た。次に、分散安定剤と
して、メチルセルロース(メトセルK35LV:
ダウケミカル社製)4%溶液60g、ジオクチルス
ルホサクシネートソーダ(ニコールOTP-7
5:日光ケミカル社製)1%溶液5g、ヘキサメタ
リン酸ソーダ(和光純薬社製)0.3gをイオン交換
水850gに溶解した水溶液中にホモジェッ
ターを用い、上記の均一分散液を平均粒径5~15 μ
mとなるようにホモジェッタの回転数を調整し、
水中に懸濁せしめた。その懸濁液を四つ口フラス
コに移し、室温置換の後、温度60℃、攪拌速度1
00rpmで24時間重合せしめて、固形分26%、
ガラス転移点(T_g)53℃、軟化点(T_m)8
0℃、M_n=7000、M_w/M_n=2.2、平均粒
径1.1 μ mの芯粒子Aを得た。なお、各物性の測
定は以下に記載した方法で行った。

-31-

芯粒子C~Fの製造

芯粒子Aの製造においてモノマー組成を下記表
1に示した量を使用した以外は、芯粒子Aの製造
と同様に芯粒子を製造し、下記特性(平均粒径、
固形分、T_g、T_m、M_n、M_w/M_n)を有す
る芯粒子C~Fを得た。

表 1

芯粒子	C	D	E	F
ステレン	10	50	100	105
メタクリレート	20	30	50	90
ブタジエン	250	160	80	30
アクリレート	5	20	-	-
固形分	30	28	22	24
T _g (℃)	-34	-12	30	53
T _m (℃)	48	52	67	80
M _n	6500	8000	7800	9500
M _w /M _n	28	40	35	33

なお、表2に芯粒子A~Fの諸物性をまとめた。

固形分：山崎式赤外線水分計を用いて測定した。

ガラス転移点(T_g)：示差熱天秤を用いて測
定した。

軟化点(T_m)：パーフェクトオープンを用い
て測定した。

数平均分子量(M_n)：浸透圧方法を用いて測
定した。

重量平均分子量(M_w)：超速心分離を用いて
測定した。

平均粒径：コーンカウンター法を用いて測
定した。

芯粒子Bの製造

ステレン160g、ブチルメタクリレート80g、
ラウリルメルカプタン2g、シランカップリング
剤1g、顔料(赤)8g、2,2'-アゾビス(2,
4-ジメチルバレロニトリル)3gを用いた以外芯
粒子Aの製造方法と同様にカラーの芯粒子Bを得
た。芯粒子Bは平均粒径1.1 μ m、固形分24%、
T_g65℃、軟化点120℃、M_n=12000、
M_w/M_n=4.0であった。

-32-

表 2 (芯粒子)

芯粒子	固形分 (%)	T _g (℃)	T _m (℃)	M _n	M _w /M _n	平均粒径 (μ m)
A	28	53	80	7000	22	11
B	24	65	120	12000	40	11
C	30	-34	48	6500	28	11
D	28	-12	52	8000	40	11
E	22	30	67	7800	35	12
F	24	53	80	9500	33	12

微小粒子の製造方法

微小粒子aの製造

過硫酸アンモニウム0.4gをイオン交換水80
0gに溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、室温
置換の後、75℃に加温し、メチルメタクリレー
ト200g、メタクリル酸8gに溶解したものを投
入し、攪拌速度500rpmで6時間重合せしめて、
平均粒径0.3 μ m均一微小粒子aを得た。微小
粒子aの軟化点は115℃であった。

微小粒子bの製造

-33-

-34-

2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩 0.3gをイオン交換水 800gに溶解せしめ、四つロフラスコに移し、窒素置換の後、70℃に加温し、メチルメタクリレート 200gを投入し、攪拌速度 200rpm で3時間重合せしめて、平均粒径 0.4 μ mの均一微粒子bを得た。微粒子bの軟化点は120℃であった。

微粒子cの製造

過硫酸アンモニウム 0.2gをイオン交換水 800gに溶解せしめ、四つロフラスコに移し、窒素置換の後、70℃に加温し、スチレン 200gを滴下ポートにより、2時間で滴下し、滴下終了後4時間重合せしめ、平均粒径 0.8 μ mの均一微粒子cを得た。微粒子cの軟化点は120℃であった。

微粒子dの製造

窒素置換した四つロフラスコ中で、0.4 μ mの微粒子bを20%含むスラリー 200gに、イオン交換水 760gを加え、300rpm 攪拌下に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 3gを含むメ

チルメタクリレート 280gを1時間かけて滴下したのち、70℃で6時間保ち、平均粒径 1.2 μ mの均一微粒子dを得た。微粒子dの軟化点は125℃であった。

微粒子eの製造

微粒子aの製造方法において、造粒時の攪拌速度を1000rpm とする以外は同様の組成方法で平均粒径 0.1 μ mの均一粒子eを得た。微粒子eの軟化点は110℃であった。

トナーの製造例

トナー1の製造

芯粒子Aの26%スラリー 800gに微粒子bの20%スラリーを170g加え、1000gのイオン交換水に分散せしめ、過硫酸アンモニウムを5g加えた。その分散液を四つロフラスコに移し、窒素置換下70℃、攪拌速度 160rpm で5時間反応し、濾過水洗した後、乾燥し、平均粒径 10~20 μ mの樹脂微小球を得た。

該樹脂微小球の軟化点は60℃、安息角は21度であり、50℃で一晩放置しても凝集は見られ

-35-

なかった。ここで、得られた粒子を、奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い、6000rpmで3分間処理を行い、樹脂粒子表面の微粒子を機械的衝撃により被覆成膜処理してカプセル粒子を得た。ここで得られたカプセル粒子100重量部に対し、正の荷電制御剤ニグロシン系染料ポントロンN-01(オリエント化学工業社製)0.5重量部を上記と同様の処理を行うことにより、ニグロシン系染料をカプセル粒子の表面に固着させ、風力分級することにより平均粒径 11.5 μ mのトナー1を得た。

トナー2~8、およびトナー10、11の製造

トナー1の製造において芯粒子、微粒子および荷電制御剤(CCA)を表3に示した通りに変更する以外は、トナー1の製造と同様にトナー2~12を得た。

トナー9

芯粒子5の製造に従い水溶液中にて造粒した後、微粒子を芯粒子の表面に付着させることなく、濾過水洗した後、50℃の風乾にて風乾しようと

-37-

-36-

試みたが、粒子どうしで凝集が発生し、1個1個の粒子として取り出すことができなかった。

(以下、余白)

	トナリ	芯部子	成小粒子		電氣粘附率 (重量部)	トナ一紋目	トナ一紋目	地性
			種類	硬化点(°C) (μm)				
実験例 1	1	A	b	120	0.4	ニグロシンN-01(0.5)	12	+
	2	A	a	115	0.2	TR H	(0.5)	12
	3	A	c	120	0.8	TR H	(0.5)	-
	4	B	b	120	0.4	P-51	(1.0)	+
	5	C	b	120	0.4	ニグロシンN-01(0.5)	12	+
	6	D	b	120	0.4	ニグロシンN-01(0.5)	12	+
	7	E	b	120	0.4	ニグロシンN-01(0.5)	12	+
	8	F	b	120	0.4	ニグロシンN-01(0.5)	12	+
	9	A	a	110	0.1	TR H	(0.5)	12
比較例 1	9	g	-	-	-	検査	-	
	10	E	d	125	1.2	ニグロシンN-01(0.5)	12	+

なお、-帯電性トナーとの組み合わせの現像剤
に対してはEP-570Z(ミノルタカメラ社製)、
+帯電性トナーとの組み合わせの現像剤に対して
はEP-470Z(ミノルタカメラ社製)を用いて
評価を行った。なお、各評価結果は表4に示した。

前記した通り各種トナーおよびキャリアの組合せにおいて、上記複写機を用いて画出しを行なった。条件としては、データクレスト社の標準チャートを適正露光条件下でコピーし、次に示す方法で画質の評価を行なった。

さらに、この画像評価においては、光沢度を目視で判断し、適正、不適正に対しても評価基準に加えた。

キャリアの製造例(バインダ型キャリア)

区 分	重量部
ポリエステル樹脂 (軟化点、123℃; ガラス軟化点、 65℃、AV23、OHV40)	100
無機顔料粉 (戸田工業社製: EPT-1000)	500
カーボンブラック (三菱化成社製: MA # 8)	2

諸特性に対する評価

表4に示す所定のトナー1～13および上記キャリアをトナー／キャリア＝7／93の割合で混合し、さらにトナー100重量部に対してコロイダルシリカR-972(日本アエロジル社製)：0.1重量部で後処理を行ない2成分系現像剤を調製し、

② 附則テスト

このときのトナー帯電量とかぶりを評価した。

⑤ 定着性

④ 耐熱テスト

⑤ クリーニング性

前記 ①の品質評価の際、生じる画像上のクリーニング不良の程度の数により目視でランク付けを行なった。○は耐刷時を含め、クリーニング不良が発生しなかったもの、△は初期はクリーニング不良が発生しなかったものの耐刷時においてクリーニング不良が発生するもの、×は初期によりクリーニング不良が発生したものを示す(表4)。

④ 帯電量

結果を表4に示した。

(以下、空白)

表 4	トナー	帯電性 (Q/V)($\mu\text{C/g}$)	画質	耐久性及著性	クリーニング性	耐熱性
実施例	1	+14	○	○	○	○
	2	-15	○	○	○	○
	3	-14	○	○	○	○
	4	+13	○	○	○	○
	5	+14	○	○	○	○
	6	+14	○	○	○	○
	7	+14	○	○	○	○
	8	+14	○	○	○	○
	9	-	△	×	×	×
	10	+14	△	×	×	×
	11	-14	○	○	○	○

-43-

表4中において、トナー5および6は定着器を熱ロールにかえ面圧150kg/cm²の圧力定着器に改良したものをを用いて各種評価を行った。

発明の効果

本発明のトナーは帯電性、定着性、クリーニング性、耐熱性に優れている。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社 ほか1名
代理人 弁理士 青 山 源 ほか2名

-45-

-528-

第1頁の続き

⑦発明者 町田 純二 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑦発明者 郡 俊太郎 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

特開平1-257857

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成6年(1994)6月24日

【公開番号】特開平1-257857
【公開日】平成1年(1989)10月13日
【年通号数】公開特許公報1-2579
【出願番号】特願昭63-86974
【国際特許分類第5版】

G03G 9/087
9/08

【F I】

G03G 9/08 381 6923-2H
372 6923-2H

手続補正書

平成 5 年 6 月 28 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第086974号

2. 発明の名称

トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミノルタカメラ株式会社

(他1名)

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
フイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261
FAX(06)949-0381

氏名 井理士(6214) 青 山 徹

5. 補正命令の日付

日 発(審査請求と同時)

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および
「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲の欄を別紙の通り訂正する。

(2)同、第3頁、下から第5行～第4頁、第4行に、「少なくとも……に関する。」とあるのを、「少なくとも着色剤を含有し、30～150℃の軟化点を有する樹脂よりなる芯粒子表面に、芯粒子の軟化点以上の軟化点を有する樹脂よりなる微小粒子を媒体中において付着せしめ、微小粒子の付着した芯粒子を媒体中から取り出し乾燥した後、該芯粒子表面に局所的な熱および/または機械的な衝撃力を与えることにより、微小粒子を芯粒子表面に付着固定したことを特徴とするトナーに関する。」と訂正する。

(3)同、第4頁、下から第7行～末行に、「耐熱性を付与する……と定着性に劣る。」とあるのを、「耐熱性を付与するため、微小粒子を芯粒子以上の軟化点(Tm)を有する樹脂で構成する。微小粒子の軟化点としては50℃以上、好ましくは50～150℃、より好ましくは60～120

てである樹脂より構成する。T_mが50℃より低いもので構成すると耐熱性が劣り、トナー融解が起こる。」と訂正する。

以上

【別 紙】

特許請求の範囲

1. 少なくとも着色剤を含有し、30～150
℃の軟化点を有する樹脂よりなる芯粒子表面に、
芯粒子の軟化点以上の軟化点を有する樹脂よりな
る微小粒子を媒体中において付着せしめ、微小粒
子の付着した芯粒子を媒体中から取り出し乾燥し
た後、該芯粒子表面に局所的な熱および／または
機械的な衝撃力を与えることにより、微小粒子を
芯粒子表面に付着固定したことを特徴とするトナ
ー。